

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339510

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	LTA	7242-4J		
C 0 8 K 3/22	KAE	7242-4J		
5/521	KCB	7242-4J		
// (C 0 8 L 101/00 83: 04)		8319-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-177397

(22)出願日 平成4年(1992)6月11日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 中西 鉄雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 滝田 清暉

(54)【発明の名称】 難燃樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 燃焼時に有毒ガスを生じないのみならず、炎
焼物の滴下を防止することのできる難燃樹脂組成物を提
供すること。

【構成】 ①熱可塑性樹脂

100重量部、

② $R_a Si(OR')_b O_{(4-a-b)/2}$

③リン酸エステル

④金属水酸化物

からなる難燃樹脂組成物。

(但し、Rは同種又は異種の非置換又は置換1価炭化水
素基、R'は水素原子或いは炭素数が1~4である同種
又は異種の非置換又は置換1価炭化水素基、aは0.1
 $\leq a \leq 3.0$ 、bは0.01 $\leq b \leq 0.5$ の数であ
る。)で表され、分子量が500~10万であるオルガ
ノポリシロキサン樹脂 1~50重量部、

1~50重量部、及び

20~200重量部

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①熱可塑性樹脂

100重量部、

② $R_a Si(OR')_b O_{(4-a-b)/2}$

(但し、Rは同種又は異種の非置換又は置換1価炭化水

③リン酸エステル

④金属水酸化物

からなる難燃樹脂組成物。

【請求項2】 a及びbが、 $0.1 \leq a \leq 2.0$ 並びに
 $0.01 \leq b \leq 0.5$ の数である請求項1に記載の難燃
 樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難燃樹脂組成物に関し、
 特に燃焼時に有毒ガスなどを生じない安全性の高い難燃
 樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】従来、熱可塑性樹脂の難燃化は、主にハロ
 ゲン系の難燃剤、リン系の難燃剤及び三酸化アンチモン
 などを単独或いは複合的に用いることによって達成され
 てきたが、特にハロゲン系難燃剤とリン系難燃剤とを組
 み合わせた場合には、相乗的に難燃性が向上することが
 知られている。

【0003】しかしながら、ハロゲン系難燃剤や三酸化
 アンチモンを用いた場合には、燃焼時に、ハロゲン化水
 素やハロゲン化アンチモンなどの毒性の高いガスが発生
 することが知られている。そこで、難燃樹脂を用いた多
 くの家電製品が一般家庭に普及した近年においては、難
 燃性が高いのみではならず、有毒ガスなどが生じない安
 全性の高い難燃樹脂が要求されていた。

【0004】このような情勢の中で、ノンハロゲン系物質
 による難燃化の追求が盛んに検討されており、シリコー
 ンオイル或いはシリコーン樹脂を用いた難燃化が近年注
 目されている。これはシリコーンオイルやシリコーン樹
 脂が、それ自身難燃性であるのみならず、燃焼時でも有
 毒なガスが発生しない、毒性の極めて低い化合物である
 ことによる。

【0005】このようなシリコーンの性質を用いた例とし
 ては、例えば、金属水酸化物の表面をシランカップリン
 グ剤で表面処理して難燃剤の耐熱性を上げた例や、架橋
 性のシリコーンオイルと所謂MQレジンと呼ばれるシリ
 コーン樹脂とを用いてノンハロゲン化を達成したものが
 報告されている他、リン系の難燃剤と併用したものも報
 告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれらの
 難燃剤も、熔融粘度の高いスチレン系の樹脂に対しては
 効果が乏しく、特に燃焼時の炎焼滴下物を防止すること
 ができないという欠点があった。

【0007】そこで、本発明者は、種々のシリコーン化

2

素基、R'は水素原子或いは炭素数が1~4である同種
 又は異種の非置換又は置換1価炭化水素基、aは 0.1
 $\leq a \leq 3.0$ 、bは $0.01 \leq b \leq 0.5$ の数であ
 る。)で表され、分子量が500~10万であるオルガ
 ノポリシロキサン樹脂 1~50重量部、

1~50重量部、及び

20~200重量部

合物を用いて難燃化について検討した結果、一般式、M
 T、MDT、T或いはDTで表されるオルガノポリシロ
 キサンの中から選択される少なくとも1種のオルガノポ
 リシロキサンと或種のリン系難燃剤及び金属水酸化物と
 を組み合わせた場合には、炎焼滴下物が防止されること
 を見出し、本発明を完成するに至った。ここで、T、
 D、及びMは夫々、有機基を3個、2個、或いは1個有
 するオルガノポリシロキサンである。従って本発明の目
 的は、燃焼時に、有毒ガスを生じないのみならず、炎焼
 物の滴下を防止することのできる難燃樹脂組成物を提供
 することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の目的は、
 ①熱可塑性樹脂100重量部、② $R_a Si(OR')_b O_{(4-a-b)/2}$
 で表され、分子量が500~10万であ
 るオルガノポリシロキサン樹脂 1~50重量部、③リン
 酸エステル 1~50重量部、及び④金属水酸化物
 20~200重量部からなる難燃樹脂組成物によって達
 成された。

【0009】本発明で使用する熱可塑性樹脂は公知のも
 のの中から適宜選択することができるが、特にポリオレ
 フィン系樹脂であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポ
 リスチレン、HIPS、ポリカーボネート、ポリ塩化ビ
 ニル、アクリロニトリル、ブタジエン・スチレン共重合
 体及びアクリロニトリル・スチレン共重合体などが好適
 な樹脂として挙げられる。

【0010】本発明に用いられる②成分としてのオルガ
 ノポリシロキサンは、一般式 $R_a Si(OR')_b O_{(4-a-b)/2}$
 で表され、ここで、Rは、同種又は異種の非
 置換若しくは置換の1価炭化水素基であり、特に、メチ
 ル基、エチル基、ビニル基又はフェニル基であることが
 好ましい。R'は水素原子、若しくは、炭素数が1~4
 の同種又は異種の非置換若しくは置換の1価炭化水素基
 であり、その具体例としては、メチル基、エチル基及び
 プロピル基が挙げられる。aは $0.1 \leq a \leq 3.0$ 、好
 ましくは $1.0 \leq a \leq 2.0$ の数であり、bは 0.01
 $\leq b \leq 0.5$ 、好ましくは $0.01 \leq b \leq 0.05$ の数
 である。上記オルガノポリシロキサンの分子量は500
 ~10万、好ましくは1,000~10,000であ
 る。

【0011】本発明に用いられるオルガノポリシロキサ
 ンは、特に100℃~300℃の範囲において硬化可能
 なオルガノポリシロキサンであり、樹脂の燃焼時に硬化

を開始して樹脂の溶融滴下を防止する性能を持つ化合物である。これらのオルガノポリシロキサンは、常温で液体又は固体であり、高温で硬化するようにシロキサン末端あるいは側鎖部分にアルコキシ基若しくはヒドロキシ基を適量含有したシリコンである。上記硬化反応のために、必要に応じて触媒を添加しても良い。

【0012】前述のオルガノポリシロキサンは、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシランのような3官能のオルガノシランと同様に、1或いは2官能のオルガノシランを加水分解或いは共加水分解することにより得られる。

【0013】これらのオルガノポリシロキサンは、熱可塑性樹脂100重量部に対して1~50重量部添加されるが特に、5~10重量部添加することが好ましい。1重量部以下の添加では、本発明の特徴であるドリップ防止効果が不充分であり、50重量部以上の添加は樹脂の強度を著しく損なうために適当ではない。

【0014】本発明で使用するリン酸エステルは、リン系難燃剤に分類されるものである。リン系難燃剤は、燃焼時に熱分解して生成するポリリン酸の脱水作用により樹脂の炭化を促進し、更に樹脂表面に不揮発性の保護被膜を形成して難燃化を達成することが知られている。

【0015】本発明で使用するこのできるリン酸エステルとしては、TPP（トリフェニルホスフェート）、TCP（トリクレジルホスフェート）、CPP（クレジルジフェニルホスフェート）などのリン酸エステル化合物及びポリリン酸エステルが好適なものとして挙げられる。本発明においては、ポリリン酸アンモニウムの様な特殊なリン系難燃剤を併用することもできる。

【0016】TPP、TCPやCPPなどの比較的低分子量のリン系難燃剤では、分解温度が低い上可塑性を有するなどの特徴を持つ。従って可塑性を必要としない場合や樹脂を高温で練り混む場合には、ポリリン酸エステルが使用される。また、ポリリン酸アンモニウム系の化合物では、ポリリン酸の被膜と共にアンモニアガスが発生し樹脂周辺の酸素ガスを希釈する効果があるが、アンモニアガスも有毒であるのであまり多用することはできない。

【0017】リン酸エステルは、熱可塑性樹脂100重量部に対して1~50重量部添加されるが、特に10~30重量部添加することが好ましい。1部重量以下では難燃効果が低く、50重量部以上の添加は樹脂強度の低下を促進すると共に成形樹脂の外観を損なうことがある。

【0018】本発明で使用する金属水酸化物は、無機系難燃化剤として分類されるものである。無機系難燃剤に要求される特徴は、無毒性であること、低発煙性であること、及び腐食性の有毒ガスを発生しないことが挙げられる。これらに適合した安全性の高い無機系難燃剤とし

て、本発明においては金属水酸化物を使用する。

【0019】本発明で使用する金属水酸化物としては、アルミニウム三水和物やマグネシウム二水和物が好適であり、難燃性が若干低下するものの、アルミン酸カルシウムなども使用される。また、使用が許される場合には、三酸化アンチモンも適宜利用できる。

【0020】合成樹脂が高温での溶融混練り作業を必要とするものである場合には、マグネシウム二水和物が最も好ましく使用される。これは、アルミニウム三水和物を使用した場合には、180℃付近から結晶水の放出が始まるために、成形樹脂に発泡を生じることがあるためである。即ち、マグネシウム二水和物の結晶水放出は、350℃と通常用いられている汎用樹脂の可塑化温度よりも高い値となっている。

【0021】又、金属水酸化物は、空気中の湿気を吸収して樹脂の絶縁性を損なう場合があるため、耐水絶縁性を必要とする場合には、シラン処理や高級脂肪酸による処理が行われるが、本発明では、硬化性のポリシロキサンを同時に樹脂に練り混む事から、特に上記の如き処理を必要としない。金属水酸化物は熱可塑性樹脂100重量部に対して10~200重量部添加されるが、10重量部以下では難燃効果が低く、200重量部以上の添加は樹脂強度を著しく損なう。従って好ましい添加量は30~100重量部である。

【0022】本発明において、難燃剤を樹脂に練り混むにあたって注意すべき点は、樹脂の温度である。特に、硬化性のポリシロキサンは150~300℃までの幅広い硬化温度範囲を持っているので、各々の硬化性ポリシロキサンによって難燃剤を使い分ける必要がある。

【0023】前記金属水酸化物の場合と同様に、リン系難燃剤の場合にも化合物によって分解温度が決まっており、低分子量のリン酸エステルでは分解温度が200℃以下の場合もある。難燃剤の添加に際しては、ホッパーにより順次添加して混練りする方法が実施される。難燃剤の添加順序は任意であるが、できるだけ低温で樹脂を扱うために、可塑効果のあるリン系難燃剤を先に加えることが好ましい。

【0024】又、あらかじめ全ての難燃剤を混合してペースト状にしてから樹脂に添加することもできる。以上の難燃剤の他に赤リンやカーボンブラックまたは酸化チタンや白金などの難燃助剤、或いは従来から樹脂に添加されている酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤などの各種の安定剤や補強性充填剤も必要に応じて、同様に添加される。

【0025】

【発明の効果】以上、詳述した如く、本発明の難燃樹脂組成物においては、ハロゲン難燃剤やアンチモン系難燃剤を使用しないので、燃焼時に有毒ガスを発生しない。又、一定のオルガノポリシロキサン樹脂を使用するので、燃焼物の落下が防止される。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0027】実施例1. 標準グレードのポリスチレン100重量部に、T単位からなりメトキシ基によって末端を封鎖した分子量2,000のオルガノポリシロキサン10重量部、トリクレジルフォスフェート(TCP)30重量部及び水酸化アルミニウム100重量部を添加して170℃にて溶融混練りした後、ノズル温度185℃にて射出成形した。この成形品を127×12.7×3mmに切り取り、その難燃性をUL規格に準じた垂直燃焼試験法で評価した。結果を表1に示した。

【0028】実施例2. D単位及びT単位からなり、ビニル基が0.15mol/100g含有されると共に末端がメトキシ基で封鎖された、分子量2,000のオルガノポリシロキサンを用いた他は、実施例1と全く同様

にして試験片を作製した。結果を表1に示した。

【0029】比較例1. 標準グレードのポリスチレン100重量部に、トリクレジルフォスフェート(TCP)30重量部及び水酸化アルミニウム100重量部を添加して170℃にて溶融混練りした後、ノズル温度185℃にて射出成形した。この成形品を127×12.7×3mmに切り取り、その難燃性をUL規格に準じた垂直燃焼試験法で評価した。結果を表1に示した。

【0030】比較例2. 標準グレードのポリスチレン100重量部に、水酸化アルミニウム100重量部を添加して170℃にて溶融混練りした後、185℃にて加圧プレスして成形した。この成形品を127×12.7×3mmに切り取り、その難燃性をUL規格に準じた垂直燃焼試験法で評価した。結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

サンプル	1回目接炎(秒)	2回目接炎(秒)	ドリップ	判定
実施例1	2(自消)	1(自消)	無	V-0
実施例2	3(自消)	1(自消)	無	V-0
比較例1	11(自消)	8(自消)	有	V-1.1
比較例2	90(燃焼)		有	—

【0032】但し、判定は、UL-94(アンダーライター実験室告示(Bulletin)による物質の分類のための燃焼試験)の下記V等級によって行った。

V-0: 着火用の火炎を取り除いた後の最高の燃焼時間が10秒以内であり、平均の有炎燃焼及び/又は無炎燃焼が5秒を越えてはならず、且つ全ての試験片は脱脂綿を発火させる粒子を滴下してはならない。

V-1: 着火用の火炎を取り除いた後の最高の燃焼時間

が30秒以内であり、平均の有炎燃焼及び/又は無炎燃焼が25秒を越えてはならず、且つ全ての試験片は脱脂綿を発火させる粒子を滴下してはならない。

V-1.1: 着火用の火炎を取り除いた後の最高の燃焼時間が30秒以内であり、平均の有炎燃焼及び/又は無炎燃焼が25秒を越えてはならず、少なくとも1本の試験片は脱脂綿を発火させる粒子を滴下することがある。